

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-240775

(P2001-240775A)

(43) 公開日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-コ-ト* (参考)
C 0 9 D 4/02		C 0 9 D 4/02	4 F 0 7 0
C 0 8 F 220/12		C 0 8 F 220/12	4 J 0 3 8
C 0 8 J 3/28	C E Y	C 0 8 J 3/28	C E Y 4 J 1 0 0
C 0 9 K 3/00		C 0 9 K 3/00	R
// C 0 8 L 33/06		C 0 8 L 33/06	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-58006(P2000-58006)

(22) 出願日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(71) 出願人 599056437

スリーエム イノベイティブ プロパティ
ズ カンパニーアメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,
セント ポール, スリーエム センター

(72) 発明者 諏訪 敏宏

神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友
スリーエム株式会社内

(72) 発明者 安井 豊

神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友
スリーエム株式会社内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 剥離剤形成用重合性組成物、剥離剤物品及び剥離剤物品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基材との密着性が高く、粘着剤からの剥離力が高温でも比較的低く、かつ、粘着剤が安定した残留接着力を保持することができる剥離剤を形成するための重合性組成物、それを用いた剥離剤物品及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 12～30個の炭素をもったアルキル基を有する第1のアルキル(メタ)アクリレート、1～12個の炭素をもったアルキル基を有する第2のアルキル(メタ)アクリレート、及び、前記第1のアルキル(メタ)アクリレートと前記第2のアルキル(メタ)アクリレートの重合開始剤、を含む剥離剤形成用重合性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 12～30個の炭素をもったアルキル基を有する第1のアルキル(メタ)アクリレート、1～12個の炭素をもったアルキル基を有する第2のアルキル(メタ)アクリレート、及び、前記第1のアルキル(メタ)アクリレートと前記第2のアルキル(メタ)アクリレートの重合開始剤、を含む剥離剤形成用重合性組成物。

【請求項2】 基材と、

前記基材上に設けられた剥離剤と、を備え、前記剥離剤が、

12～30個の炭素をもったアルキル基を有する第1のアルキル(メタ)アクリレート、

1～12個の炭素をもったアルキル基を有する第2のアルキル(メタ)アクリレート、及び前記第1のアルキル(メタ)アクリレートと前記第2のアルキル(メタ)アクリレートの重合開始剤、を含む剥離剤形成用重合性組成物を重合して得られる剥離剤前駆体に対して、さらに放射線照射を行ったものであることを特徴とする、剥離剤物品。

【請求項3】 12個～30個の炭素をもったアルキル基を有する第1のアルキル(メタ)アクリレート、

1～12個の炭素をもったアルキル基を有する第2のアルキル(メタ)アクリレート、及び、

前記第1のアルキル(メタ)アクリレートと前記第2のアルキル(メタ)アクリレートの重合開始剤、を含む剥離剤形成用重合性組成物を重合して得られる剥離剤前駆体を基材に設ける工程、及び、

前記剥離剤前駆体に放射線を照射する工程、を含む、剥離剤物品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、剥離剤形成用重合性組成物、それを用いた剥離剤物品及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】粘着テープや粘着シートは、通常、基材の表面に粘着剤を設けたものであって、ロール状に巻き取られて保管される。また、このような基材の背面には剥離剤が一般に塗工されて、それら各粘着面の保護及びそれらの使用に供されるときに容易な巻き戻しが図られている。あるいは、剥離剤が塗工された別の基材を粘着面に置き、粘着面を保護している。

【0003】一般に、剥離剤はシリコーンを含むもの(シリコーン系剥離剤)とそうでないもの(非シリコーン系剥離剤)とに大別される。シリコーン系剥離剤は、非常に低い0.1N/25mm以下からかなり高い10N/25mm以上まで、種々の剥離力を提供することができる。しかしながら、シリコーン系剥離剤は粘着面へ移行し易く、また、例えばプラスチックからなる基材と

の密着性の低下をもたらすおそれがある。特に、シリコーン系剥離剤の移行は電子産業においては無視できないものである。これは汚染物質(コンタミネーション)の原因となるからである。

【0004】非シリコーン系剥離剤はさらに、フッ素を含むもの(以下「フッ素系剥離剤」と言う。)と長鎖アルキル基を含むもの(以下、「長鎖アルキル基系剥離剤」と言う。)とに分けられる。フッ素系剥離剤は一般に高価であり、その剥離剤を希釈して塗工する場合に使用できる溶剤の種類も溶解性の問題からフッ素系溶剤に限定されるため、実用には難しい。長鎖アルキル基系剥離剤は、典型的にはアクリルエステル、ビニルエーテル、アクリルアミド誘導体等の共重合体からなり、例えば特公昭44-9599号公報、特公昭40-8903号公報及び特公昭43-21855号公報に開示されている。詳細に述べると、特公昭44-9599号公報には、オクタデシルメタクリレートとアクリロニトリルの共重合体からなる剥離剤が開示されている。また、特公昭40-8903号公報には、オクタデシルビニルエーテルとアクリロニトリルとの共重合体からなる剥離剤が開示されている。さらに、特公昭43-21855号公報には、オクタデシルアクリルアミドとアクリル酸との共重合体からなる剥離剤が開示されている。

【0005】しかし、上記のような剥離剤はポリエステル等の基材に対する密着性に乏しい。また、この剥離剤は、通常、粘着剤に対して高い親和性をもった基、すなわちカルボキシル基、ニトリル基、アミド基、ヒドロキシル基等を有しており、この場合、粘着剤との界面または内部にそのような基を容易に移行させるおそれがある。また逆に、粘着剤の中の成分が剥離剤の内部に移行するおそれもある。その結果、剥離剤は粘着剤に対して剥がれ難くなったり又は粘着剤の接着力のような粘着特性を低下させたりする傾向がある。この傾向は、剥離剤が高温に加熱されるときに著しくなる。

【0006】また、特開昭63-202685号公報には、基材に対する密着性を高める目的で、アクリル酸系エステルと官能基を有するアクリル系化合物からなるアクリル系共重合体を架橋剤で架橋処理してなるアクリル系剥離剤を開示している。この公報によれば、架橋処理には、イソシアネート等の架橋剤が使用されている。イソシアネートによる架橋反応は徐々に進行する反応であり、剥離力等の性能の安定までに多くの時間を要する。また、上述のアクリル系共重合体には、カルボキシル基、水酸基(ヒドロキシル基)、アミド基等の極性基が含まれている。このような極性基は、シリコーン系剥離剤に比べ高い剥離力を提供する傾向にある。さらに、このアクリル系共重合体がイソシアネートによって架橋をされた場合、イソシアネートと親和性の高いアクリル系粘着剤に対して剥離し難くなる傾向があり、特に高温においてその傾向が著しい。

【0007】特開平11-152459公報には、極性基を含まないアクリル系共重合体からなる非シリコン系剥離剤が開示されている。この剥離剤は、(a)(メタ)アクリロイル基を2個以上有し、且つ、数平均分子量が600以上である有機化合物と、(b)アルキル(メタ)アクリレートとを含有する剥離剤用組成物を、紫外線・電子線等の活性エネルギー線の照射により重合させるとともに、(メタ)アクリロイル基を介して架橋を形成させ、硬化させることにより得られている。

【0008】この場合において、特開平11-152459公報の剥離剤に極性基が含まれておらず、高温にさらされても剥離力を高くはしないと予想される。ただし、ここで挙げられている(メタ)アクリロイル基を2個以上有し、且つ、数平均分子量が600以上である有機化合物そのものには剥離力を効果的に下げる能力は期待できない。硬化後の共重合体中に含まれるアルキル(メタ)アクリレートのモノマー単位は剥離剤の剥離力を下げる作用を有するが、剥離剤用組成物中に含まれるアルキル(メタ)アクリレートのモノマーは、活性エネルギー線の照射を受けても完全には重合せず一部未反応モノマーとして残り、残留接着力の安定性を損なうおそれがある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、基材との密着性が高く、粘着剤からの剥離力が高温でも比較的強く、かつ、粘着剤が安定した残留接着力を保持することができる剥離剤を形成するための重合性組成物、それを用いた剥離剤物品及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、本発明の第一の態様によると、12~30個の炭素をもったアルキル基を有する第1のアルキル(メタ)アクリレート、1~12個の炭素をもったアルキル基を有する第2のアルキル(メタ)アクリレート、及び、前記第1のアルキル(メタ)アクリレートと前記第2のアルキル(メタ)アクリレートの重合開始剤、を含む剥離剤形成用重合性組成物が提供される。このような重合性組成物から得られる剥離剤は、放射線照射により、基材との密着性を高め、高温でも比較的強い剥離力を有し、安定した残留接着力を有することができる。また、本発明の第二の態様によると、基材と、前記基材上に設けられた剥離剤と、を備え、前記剥離剤が、上記剥離剤形成用重合性組成物を重合して得られる剥離剤前駆体に対して、さらに放射線照射を行ったものであることを特徴とする、剥離剤物品が提供される。さらに、本発明の第三の態様によると、上記剥離剤形成用重合性組成物を重合して得られる剥離剤前駆体を基材に設ける工程、及び、前記剥離剤前駆体に放射線を照射する工程、を含む、剥離剤物品の製造方法

が提供される。なお、用語「アルキル(メタ)アクリレート」は、本明細書中において、アルキルアクリレートもしくはアルキルメタクリレートを指すように使用される。本発明の目的で、用語「重合体」はコポリマー、ターポリマーもしくはその誘導体、またはこれらのコポリマー、ターポリマーもしくはその誘導体の組み合わせも含む。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を好適な実施形態にしたがって説明するが、これに限定されないことは当業者ならば容易に想到される。本発明にしたがった剥離剤形成用重合性組成物は、基本的に、12~30個の炭素をもったアルキル基を有する(メタ)アクリレート(以下において、「第1アルキル(メタ)アクリレート」とも呼ぶ)及び1~12個の炭素をもったアルキル基を有する(メタ)アクリレート(以下において、「第2アルキル(メタ)アクリレート」とも呼ぶ)の2種のアクリルモノマー成分と、重合開始剤を含む。第1アルキル(メタ)アクリレートは、12~30個の炭素をもった比較的長鎖のアルキル側鎖を有する。比較的長鎖のアルキル側鎖は、剥離剤の表面エネルギーを下げる機能があり、剥離剤に対して低い剥離力を提供する。また、本発明によれば、第1アルキル(メタ)アクリレートは、例えばカルボキシ基、ヒドロキシ基又はアミド基等のような極性官能基を側鎖に全く含まない。したがって、第1アルキル(メタ)アクリレートは、剥離剤に対して低温のみならず高温でも0.2~3N/25mmの比較的強い剥離力を提供することができる。

【0012】好ましい長鎖のアルキル基を有する第1アルキル(メタ)アクリレートは、ラウリル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、等である。また、この第1アルキル(メタ)アクリレートが剥離剤形成用重合性組成物に含まれるかぎり、その含有量は限定されないが、好適には、第1アルキル(メタ)アクリレートと第2アルキル(メタ)アクリレートの合計量の10質量%~90質量%の量で含まれている。第1アルキル(メタ)アクリレートが約10質量%より少なく含まれていると剥離力が高くなる傾向にあり、他方、約90質量%より多く含まれていると結晶性が高まり、滑らかでない剥離、すなわち、ジャーキーな剥離となる傾向にあるからである。

【0013】第2のアルキル(メタ)アクリレートは、1~12個の炭素をもった比較的短鎖のアルキル側鎖を有する。この比較的短鎖のアルキル側鎖は剥離剤を構成する重合体のガラス転移温度を低くする。これにしたがい、重合体の結晶性も低下して、その結果、滑らかな剥離を可能にする。また、本発明によれば、第2アルキル(メタ)アクリレートは、例えば(メタ)アクリル酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、アク

リルアミド等のようにカルボキシル基、ヒドロキシル基又はアミド基等のような極性官能基を側鎖に全く含まない。したがって、第2アルキル(メタ)アクリレートは、上記の第1アルキル(メタ)アクリレートと同様、得られる剥離剤に対して低温のみならず高温でも比較的低い剥離力を提供することができる。

【0014】好ましい短鎖のアルキル基を有する第2アルキル(メタ)アクリレートは、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートである。また、第2アルキル(メタ)アクリレートも上述の第1アルキル(メタ)アクリレートと同様に剥離剤形成用重合性組成物中に含まれるかぎり、その含有量は限定されない。しかしながら、第2アルキル(メタ)アクリレートは第1アルキル(メタ)アクリレートと第2アルキル(メタ)アクリレートの合計量の10質量%～90質量%の量で含まれていることが望ましい。第2アルキル(メタ)アクリレートが約10質量%より少なく含まれていると第1アルキル(メタ)アクリレートの性質が強く現れ結晶性が高まりジャーキーな剥離となる傾向にあり、他方、約90質量%より多く含まれていると剥離力が高くなる傾向にあるからである。

【0015】なお、第1及び第2アルキル(メタ)アクリレートは、例えばイソオクタデシル(メタ)アクリレートや2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートのように側鎖が枝別れたタイプの(メタ)アクリレートでもよい。本発明の1つ態様において、第1アルキル(メタ)アクリレート及び第2アルキル(メタ)アクリレートは同一であり、アルキル基が12個の炭素をもつ。このような場合には、他の重合性成分が存在しなければ、剥離剤は単独重合体を含む。

【0016】重合開始剤は、第1アルキル(メタ)アクリレートと第2アルキル(メタ)アクリレートの重合を引き起こすためのものである。この重合開始剤は重合を引き起こすことができる限り特に限定されないが、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾビス系化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物を挙げる事が出来る。例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル及び2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)はそれぞれ、V-60及びV-59という商品名で和光純薬工業(株)から市販されている。また、重合開始剤は重合体を形成できる限り、その含有量は限定されない。しかしながら、重合開始剤はモノマーの重量に対して0.005質量%～0.5質量%で含まれていることが望ましい。重合開始剤が約0.005質量%より少なく含まれていると重合速度が遅くなる傾向にあり、他方、約0.5質量%より多く含まれていると分子量が小さくなる傾向にあるからである。

【0017】上述の重合開始剤の存在下における第1アルキル(メタ)アクリレートと第2アルキル(メタ)アクリレートとの重合により剥離剤前駆体が形成される。この重合は、周知のどの方法によっても行うことができるけれども、好適には、それらを溶媒に溶かして重合する溶液重合でもって行うことができる。それにより、重合終了後に重合体の溶液を直接取り出して使用することができるからである。この場合、溶媒は特に限定されないが、酢酸エチル、メチルエチルケトン、ヘプタン等を一般に含む。あるいは、分子量制御の観点から連鎖移動剤が好適に溶媒に含まれてもよい。重合性組成物の溶液重合は、通常、50～100℃の反応温度で、3～24時間、窒素等の不活性ガス雰囲気下に行うことができる。

【0018】剥離剤前駆体を構成する重合体は、好適には10万～200万の重量平均分子量を有している。重量平均分子量が約10万未満であると剥離力が大きくなる傾向にある。他方、重量平均分子量が約200万を上回ると剥離力としては問題がないが、合成する上で高分子溶液の粘度が高くなり、取り扱いが困難となる傾向にある。

【0019】上記の重合により得られた剥離剤前駆体は、好適にはポリエステル、ポリオレフィン又は紙等からなる基材上に設けられ、その後、電子線又は紫外線のような放射線を剥離剤前駆体に照射する処理を行うことにより、最終的に剥離テープ又は剥離シートの形態で剥離剤物品として提供される。この場合、この剥離剤前駆体はカルボキシル基、水酸基又はアミド基等のような極性官能基を有していないために、そのままでは基材との密着性に乏しいことが予想される。しかし、本発明では、極性官能基が剥離剤前駆体に含まれていないにも関わらず、電子線又は紫外線のような放射線を剥離剤前駆体に照射する処理によって、比較的低い剥離力を維持しながら基材と剥離剤との密着性を高めることができることが分かった。

【0020】このような剥離剤物品は例えば次のように作製される。上述した溶液重合で得た重合体の溶液を、必要に応じて酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ヘプタン、キシレン、塩化メチレンのような希釈剤によって希釈した後に、基材上に所定の厚さで塗布し、基材上に剥離剤前駆体の層を形成する。この場合の希釈溶剤は、溶液重合を行うときの溶剤と同一の種類の溶剤であっても異なる種類の溶剤であってもよい。上述の希釈剤は、フッ素系剥離剤に適用するフッ素系溶剤に比べて非常に容易に且つ安価で入手可能である。したがって、本発明によれば原材料費の低減が図れる。また、厚さは基材の種類に依存するけれども一般には0.01～10 μ mである。より詳細に述べると、基材がポリエステル、ポリオレフィンのようなプラスチックからなる場合、その厚さは0.05～2

7
 μm である。0.05 μm 以下であると均一な剥離層を形成することが困難で、剥離力が高くなるおそれがあり、一方、2 μm 以上としても剥離力はあまり変わらないからである。また、基材が紙からなる場合には、その厚さは紙への染み込み分を考慮して0.1~5 μm である。その後、この剥離剤前駆体に電子線又は紫外線を照射する。電子線の照射の場合、その吸収線量は剥離剤前駆体の層の厚さや組成に依存するが、通常は1~100 kGyである。吸収線量が約1 kGyより低いと、得られる剥離剤の架橋度が低すぎて、基材と剥離剤との密着性を高めることができない傾向にある。他方、吸収線量が約100 kGyより高いと、剥離剤の架橋が過度に進行してしまい、また、表面酸化を生じて極性官能基の生成する傾向にある。過度な架橋及び極性官能基の生成は剥離を重くする原因となる。また、高線量の電子線の照射は基材の劣化を招くおそれもある。

【0021】また、このような電子線の照射により、一般に、剥離剤前駆体中のアクリル系重合体間において架橋を形成することができる。さらに、本発明によれば、電子線の照射は基材と剥離剤の密着性を高めることが明らかになった。このような架橋の形成は、熱によるものと比べて短い時間で行われる。その結果、剥離剤物品の製造速度が向上する。また、この架橋形成には架橋剤を必要としないので、剥離剤中に架橋剤が単独で残留することはない。したがって、架橋がその残留架橋剤によって徐々に形成されていくことがないので、その結果、残留接着力が安定するようになる。

【0022】電子線の照射では、窒素ガスのような不活性ガスが通常必要とされる。そこで、電子線の代わりに紫外線の照射をしてもよい。この場合、上述した不活性ガスは必要とされずに、架橋を効率よく形成することができるようになる。

【0023】紫外線の照射エネルギーは剥離剤前駆体の層の厚さや組成に依存するが、通常は10~300 mJ/cm²であり、好適には20~150 mJ/cm²である。照射エネルギーが約10 mJ/cm²より低いと、架橋が不十分となり、基材と十分な密着性が取れなくなる傾向にある。他方、照射エネルギーが約300 mJ/cm²より高いと、過度な架橋及び表面酸化により剥離力が大きくなる傾向にある。

【0024】上記のように製造される、基材(3)および剥離剤(2)を含む剥離剤物品(剥離シート(1))の断面図を図1に示す。

【0025】以上、本発明を好適な実施形態にしたがって説明してきたが本発明はこれに限定されない。例えば、第1アルキル(メタ)アクリレートは12~30個の炭素を有する限り、複数種のモノマーから構成されてもよい。また、第2アルキル(メタ)アクリレートも、1~12個の炭素原子を有する限り、複数種のモノマーから構成されてもよい。

【0026】

【実施例】 つぎに、本発明を実施例にしたがって説明するが、本発明はこれに限定されないことは当業者ならば容易に想到される。また、後述する「部」はすべて「質量部」とする。

実施例1

1. 剥離剤前駆体の調製

まず、反応容器において、7.2部のオクタデシルアクリレート及び4.8部のブチルアクリレートと28部の酢酸エチルとを均一に混ぜ合わせて溶液にした。その後、反応容器には、さらに、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)からなる開始剤を0.004部加えた。この開始剤は和光純薬工業(株)からV-65という商品名で市販されている。つぎに、この反応容器に窒素ガスを10分間流してバージを行った。それから、この反応容器を50℃の恒温槽に移して20時間そこに放置した。このとき、容器内のオクタデシルアクリレートとブチルアクリレートとが反応して、溶液内でアクリル系重合体からなる剥離剤前駆体を生成していることが分かった。それから、この剥離剤前駆体の重量平均分子量の測定を、ゲル透過クロマトグラフィー(Gel Permeation Chromatography; GPC)法により行った。その測定に当たっては、Hewlett Packard 社製Liquid Chromatograph (1090 SERIESE II) を使用した。測定の結果、本例の剥離剤前駆体はポリスチレン換算で80万の重量平均分子量を有していることが分かった。

【0027】 2. 剥離シートの作製

上述の剥離剤前駆体を溶液から取り出すことなく酢酸エチルでもって希釈して、1重量%の固形分をもった希釈溶液を調製した。つぎに、この希釈溶液を、50 μm の厚さを有するポリエチレンテレフタレート(PET)の基材に、バーコーダーで塗布した後、酢酸エチルを蒸発させて約0.1 μm の厚さをもった剥離剤前駆体の層を形成した。それから、このシートをウェブスピード30m/minで動いているウェブに貼り、200 kVの電圧で加速された一定吸収線量の電子線を照射して剥離シートを得た。本例では、特に、吸収線量が0(未照射)、10、30、50及び70 kGyの電子線を照射して、剥離シートをそれぞれ作製した。

【0028】 3. 剥離シートの評価

つぎに、上述した各剥離シートの剥離力及び残留接着力を以下のように測定しその評価をした。まず、剥離シートに東亜合成(株)製のアクリル系粘着シート(商品名S-1511改)を貼り合わせ、この状態で110℃のオーブン中に6時間放置した。その後、剥離シートをアクリル系粘着シートと共に、オーブンから取り出し、それから室温で一晩放置した。つぎに、島津製作所(株)社製Autograph (AGS-100B)を用いてアクリル系粘着シートから剥離シートを連続的に引き剥がしたとき、幅2.5 mm当たりの荷重を測定して剥離力とした。このとき、剥離

角を 180° とし、また、剥離速度を $300\text{mm}/\text{min}$ とした。それから、上記粘着シートをステンレス板に貼り付けた。その後、この粘着シートを、 2kg のロールを用いて押圧した。このとき、ロールは $300\text{mm}/\text{min}$ の速度でもって粘着シート上を1往復移動させた。押圧後20分経過した後に、接着力を測定して残留接着力とした。このとき、剥離角を 180° とし、剥離速度を $300\text{mm}/\text{min}$ とした。

【0029】表1に、各剥離シートの剥離力及び残留接着力を示す。表1から明らかなように、吸収線量が少なすぎても多すぎても、剥離力は高くなる。特に、電子線未照射のサンプルでは、基材と剥離剤層にアンカー力がないため、エージング中に剥離剤が粘着剤層の中に移行*

*し、剥離シートの基材と粘着剤が密着してしまい、剥離力試験を行うと、粘着剤層が剥がされてくるのが観察された(粘着剤のアンカー破壊)。すなわち、本発明の剥離剤前駆体を電子線照射することにより、基材に密着した剥離剤を備えた剥離シートが形成されることが分かる。特に、吸収線量を 30kGy としたときに、剥離力が最も低く滑らかな剥離を実現し、且つ十分な残留接着力も保持した剥離シートになっていることが分かる。但し、最適な剥離力及び十分な残留接着剤を得るために吸収線量は、配合比やコーティング厚により変化するものである。

【0030】

【表1】

吸収線量 (kGy)	剥離力 ($\text{N}/2.5\text{mm}$)	残留接着力 ($\text{N}/2.5\text{mm}$)
0	10.78	—
6	11.27	7.99
10	5.60	9.02
30	0.34	9.31
50	0.64	9.51
70	2.60	9.31

【0031】実施例2

本例では、7、2部のオクタデシルアクリレート及び4、8部のブチルアクリレートを使用する代わりに、4、8部のオクタデシルアクリレート及び7、2部の2-エチルヘキシルアクリレートを使用した以外は、実施例1に準じて剥離剤前駆体の調製及び剥離シートの製造、並びに剥離シートの評価を行った。表2に、本例の※

※各剥離シートの剥離力及び残留接着力を示す。本組成では、吸収線量を 10kGy としたときに剥離力が最も低く滑らかな剥離を実現し、かつ十分な残留接着力も保持していることが分かる。

【0032】

【表2】

吸収線量 (kGy)	剥離力 ($\text{N}/2.5\text{mm}$)	残留接着力 ($\text{N}/2.5\text{mm}$)
6	0.91	9.50
10	0.27	10.99
30	0.54	8.97
50	2.21	6.96
70	2.99	4.95

【0033】比較例1

本例では、7、2部のオクタデシルアクリレート及び4、8部のブチルアクリレートを使用する代わりに、12、0部のオクタデシルアクリレートを使用した以外は、実施例1に準じて剥離剤前駆体の調製及び剥離シートの製造、並びに剥離シートの評価を行った。表3に、本例の各剥離シートの剥離力及び残留接着力を示す。オクタデシルアクリレートのホモポリマーの場合、電子

線の照射条件を変えても剥離力は高かった。また、本例の剥離剤では結晶性によりジャーキーな剥離が観察され、特に、 50kGy 及び 70kGy の比較的低い吸収線量でもって、相対的に低い剥離力をもった剥離剤が製造されたとしても、滑らかな剥離を提供することはできないことが分かった。

【0034】

【表3】

吸収線量 (kGy)	剥離力 (N/25mm)	残留接着力 (N/25mm)
6	12.25	6.82
10	11.27	6.37
30	8.18	5.15
50	2.99	10.01
70	2.40	10.05
90	5.28	6.62
110	7.25	5.39

【0035】比較例2

本例では、7、2部のオクタデシルアクリレート及び4、8部のブチルアクリレートを使用する代わりに、12、0部のブチルアクリレートを使用した以外は、実施例1に準じて剥離剤前駆体の調製及び剥離シートの製造、並びに剥離シートの評価を行った。表4に、本例の*

*各剥離シートの剥離力及び残留接着力を示す。ブチルアクリレートホモポリマーの場合、電子線の照射条件を変えても剥離力は高かった。

【0036】

【表4】

吸収線量 (kGy)	剥離力 (N/25mm)	残留接着力 (N/25mm)
3	3.77	8.09
4.5	3.82	7.84
6	3.68	7.79
10	3.72	7.89
30	5.68	7.60
50	6.02	8.33
70	7.60	7.995

【0037】比較例3

剥離剤前駆体を、一般に背面処理剤として利用されているオクタデシルアクリレート/アクリル酸共重合体（モノマーのモル比：60/40）から形成した以外は、実施例1に準じて剥離剤前駆体の調製及び剥離シートの製造並びに剥離シートの評価を行った。表5に、本例の各剥離シートの剥離力を示す。オクタデシルアクリレート/アクリル酸共重合体をコーティングした場合、電子線未照射のものに限らず、全てのサンプルで粘着

※着剤が剥離シートの基材に移行してしまい（粘着剤のアンカー破壊）、剥離シートとして機能しなかった。これは、剥離剤がアクリル酸という極性の高いアクリレートを含有しているため、高温でエージングしている間に粘着剤との密着性が高まってしまったためである。なお、粘着剤のアンカー破壊が起こったため、残留接着力の測定は不可能であった。

【0038】

【表5】

吸収線量 (kGy)	剥離力 (N/25mm)	残留接着力 (N/25mm)
0	20.87	—
6	20.09	—
10	22.34	—
30	19.40	—
50	20.68	—
70	20.48	—

【0039】実施例3

本例では、剥離剤前駆体の層に基材を介して電子線を照

射する代わりに、一定エネルギー量の紫外線を照射した以外は、実施例1に準じて剥離剤前駆体の調製及び剥離

シートの製造並びに剥離シートの評価を行った。本例の紫外線の照射は、特に、Fusion System Corporation 製の高圧水銀ランプ(H型-バルブ)を用いて行った。また、エネルギーが0(未照射)、10、20、40、80及び200mJ/cm²の紫外線を照射して、剥離シートをそれぞれ作製した。表6に、本例の各剥離シートの剥離力及び残留接着力を示す。表から明らかなように、照射エネルギーが少なすぎても多すぎても、剥離力は高くなる。特に、紫外線未照射のサンプルでは、基材と剥離剤層にアンカー力がないため、エージング中に剥離剤が粘着剤層の中に移行し、剥離シートの基材と粘着剤が密着*

*してしまい、剥離力試験を行うと、粘着剤層が剥がされてくるのが観察された(粘着剤のアンカー破壊)。また、照射エネルギーが多すぎると、過度の架橋及び表面酸化等の副反応が起こるため、剥離力が高くなるのが分かる。すなわち、コーティングされた剥離剤組成物に対して、適当な量の紫外線を照射することにより剥離剤が基材に密着し且つ剥離力が低く滑らかな剥離を実現した剥離シートとなることが分かる。

【0040】

【表6】

照射エネルギー (mJ/sq.cm)	剥離力 (N/2.5mm)	残留接着力 (N/2.5mm)
0	10.58	—
10	5.15	10.19
20	0.25	9.60
40	0.29	10.44
80	0.35	10.29
200	0.80	10.05

【0041】実施例4

本例では、剥離剤前駆体の層をPETの基材上に設けた後に直ちに紫外線を照射する代わりに、酸素濃度を30ppm以下まで低減した窒素雰囲気下で紫外線を照射する以外は、実施例1に準じて剥離剤前駆体シートの調製を行い、実施例3に準じて剥離シートの製造及び剥離シートの評価を行った。詳細に述べると、剥離剤前駆体の層をPET基材上に設けた後、この剥離剤前駆体の層を基材と共に石英ガラス製の密閉容器に入れた。それから、容器内に窒素ガスを導入し30ppm以下の酸素濃度になるまでバージを行った後直ちに、一定エネルギー量の紫外線を照射した。このときの照射エネルギー量は40、※

※80及び200mJ/cm²とした。表7に各剥離シートの剥離力及び残留接着力試験の結果を示す。この結果と空气中で紫外線照射を行った表6の結果を比較すると、最も剥離が低くなる条件における剥離力・残留接着力のレベルは、紫外線照射を空气中で行っても、窒素雰囲気下で行ってもほとんど変わらないことが分かる。一方、必要以上に紫外線を照射した場合、空气中で行った時と同様に表面酸化による剥離力の上昇は起こるが、その程度に関しては窒素雰囲気下で照射したシートの方が相対的に小さくなっていることが分かる。

【0042】

【表7】

照射エネルギー (mJ/sq.cm)	剥離力 (N/2.5mm)	残留接着力 (N/2.5mm)
40	0.28	10.17
80	0.33	10.03
200	0.57	10.09

【0043】実施例5

本例では、7、2部のオクタデシルアクリレート及び4、8部のブチルアクリレートを使用する代わりに、炭素数12のアルキル基を有するラウリルメタクリレートを12部使用した以外は、実施例1に準じて剥離剤前駆体を調製し、実施例3に準じて剥離シートの製造及び剥離シートの評価を行った。表8に、本例の各剥離シートの剥離力及び残留接着力を示す。表から明らかなように、未照射の場合及び照射エネルギーが少なすぎる場合

には、基材と剥離剤層のアンカー力が弱いため、エージング中に剥離剤が粘着剤層の中に移行し、剥離シートの基材と粘着剤が密着してしまい、剥離力が高くなるのが観察された。一方、十分な量の紫外線を照射した場合には、2N/2.5mm以下の剥離力の低い剥離シートが得られ、また、本例の剥離剤ではジャーキーな剥離は観察されず、滑らかな剥離が得られることが分かった。

【0044】

【表8】

照射エネルギー (mJ/sq. cm)	剥離力 (N/2.5mm)	残留接着力 (N/2.5mm)
0	17.80	—
10	10.75	8.58
20	10.95	9.05
40	1.59	11.26
80	1.38	11.45
120	1.33	9.82

【0045】

【発明の効果】本発明の剥離剤形成用重合性組成物は、基材との密着性が高く、粘着剤からの剥離力が高温でも比較的低く、かつ、粘着剤が安定した残留接着力を保持することができる剥離剤を形成する。

【図面の簡単な説明】

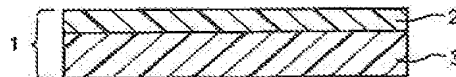
【図1】本発明の1態様の剥離シートの断面図を示す。

【符号の説明】

- 1…剥離シート
2…剥離剤
3…基材

【図1】

図1



フロントページの続き

(72)発明者 篠原 大
神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友
スリーエム株式会社内

Fターム(参考) 4F070 AA32 BB08 GA04 GC02
4J038 FA121 FA122 JA66 JB23
KA03 NA10 NA12
4J100 AL03Q AL04Q AL05P AL05Q
CA04 HA53 HE20 JA00 JA05